

REC'D 12 MAR 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

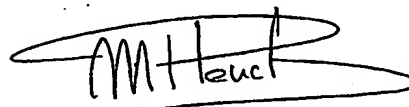
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

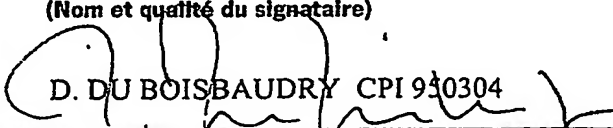
DB 540 0 5 / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>12 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0215739</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>12 DEC. 2002</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  <b>BREVALEX</b>  <b>3, rue du Docteur Lancereaux</b> <b>75008 PARIS</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>SP 21743 FG OA 02421</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  <b>POLYMERE ACRYLIQUE, DISPERSION DUDIT POLYMERE STABLE DANS UN MILIEU ORGANIQUE NON AQUEUX SILICONE ET COMPOSITION COMPRENANT LADITE DISPERSION.</b>			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		<b>L'OREAL</b>	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège		Rue <b>14 rue Royale</b>	
		Code postal et ville <b>75008 PARIS</b>	
		Pays _____	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES PIÈCES  
DATE **12 DEC 2002**  
LIEU **75 INPI PARIS**  
N° D'ENREGISTREMENT **0215739**  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 710502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		<b>DU BOISBAUDRY</b>	
Nom		Dominique	
Prénom		BREVALEX	
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		CPI 95 304	
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75 008 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 53 83 94 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 45 63 83 33	
Adresse électronique (facultatif)		brevets.patents@brevalex.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG _____	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
 D. DU BOISBAUDRY CPI 9530304		L. MARIELLO	

POLYMÈRE ACRYLIQUE, DISPERSION DUDIT POLYMÈRE STABLE  
DANS UN MILIEU ORGANIQUE NON AQUEUX SILICONÉ ET  
COMPOSITION COMPRENANT LADITE DISPERSION

DESCRIPTION

5    DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à des polymères acryliques aptes à former une dispersion de particules stables dans un milieu organique non aqueux  
10   siliconé.

Enfin, l'invention a trait à une dispersion stable de particules formées par ledit polymère dans un milieu non aqueux siliconé donné et à un procédé de préparation de cette dispersion et l'utilisation de  
15   cette dispersion dans des compositions cosmétiques.

Il est déjà connu d'utiliser dans le domaine de la cosmétique des dispersions de particules de polymère dans des milieux organiques, en tant  
20   qu'agents filmogènes dans différentes formulations de cosmétique, telles que les mascaras, les eye-liners, les ombres à paupières ou les vernis à ongles.

Ainsi, dans la demande de brevet européen EP 0 749 747 déposée par la demanderesse, il est décrit  
25   une composition comprenant une dispersion de particules de polymères non solubles dans un milieu non aqueux, ladite dispersion étant stabilisée par ajout de polymères stabilisants.

Les polymères stabilisants selon ce  
30   document se lient de manière non covalente par le biais

d'interactions physiques sur les polymères non solubles évoquées ci-dessus.

Toutefois, ce type de composition présente les inconvénients suivants :

5

- Elle nécessite l'ajout dans le milieu non aqueux d'une quantité de polymères dits stabilisants supérieure à celle effectivement liée aux particules de polymères non solubles, afin d'obtenir une dispersion desdites particules relativement stable ;
- Lors de l'ajout dans ces compositions d'adjuvants, tels que des pigments, les polymères stabilisants ont tendance à se désorber des particules de polymères non solubles pour s'associer avec lesdits adjuvants, ce qui contribue à déstabiliser la dispersion, notamment par formation d'agglomérats entre les particules de polymères.

15

Le document JP 11181003 décrit des polymères apte à former des particules solides sans ajout de polymères stabilisants mais toutefois ces particules sont instables dans des milieux organiques non aqueux.

20

La demanderesse a découvert de manière surprenante de nouveaux polymères, aptes à former des particules stables dans un milieu organique non aqueux siliconé, sans ajout de polymères stabilisants.

25

Ainsi, la présente invention a pour but de proposer des polymères, formant dans un milieu organique non aqueux siliconé donné, une dispersion de particule individuelle autostabilisées, sans former

30

d'agglomérats de particules et de sédiments insolubles, après mise au repos de la dispersion, par exemple, une journée à température ambiante.

5 Un objet de la présente invention est donc de proposer un polymère acrylique comprenant un squelette insoluble dans un milieu organique non aqueux siliconé et une partie soluble dans ledit milieu constituée de chaînes latérales liées de manière  
10 covalente audit squelette, ledit polymère étant susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ledit milieu organique non aqueux siliconé :

- d'un ou plusieurs monomères acryliques,  
15 pour former ledit squelette insoluble ;

- d'un ou plusieurs macromonomères comportant un groupe terminal apte à réagir pendant la polymérisation pour former les chaînes latérales, le ou lesdits macromonomères ayant une masse moléculaire en  
20 poids supérieure ou égale à 200 ;  
ladite partie soluble représentant 0,05 à 20% en poids du polymère, ledit polymère ayant une masse moléculaire en poids allant de 10 000 à 300 000.

25 De préférence, la masse moléculaire en poids du polymère va de 20 000 à 200 000, mieux encore de 25 000 à 150 000.

Ces polymères, selon l'invention, peuvent  
30 se présenter sous différentes formes, en particulier sous forme de polymères statistiques.

On précise que, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par polymère acrylique, un polymère obtenu par polymérisation radicalaire entre :

5                   - un ou plusieurs monomères comportant au moins une insaturation éthylénique, dont l'homopolymère ou les copolymères correspondants sont insolubles dans le milieu organique non aqueux considéré, c'est-à-dire que l'homopolymère ou les copolymères mentionnés ci-  
10 dessus sont sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante dans ledit milieu organique non aqueux ;

                  - avec un ou plusieurs macromonomères dont  
15 l'homopolymère ou les copolymères statistiques correspondants sont solubles dans le milieu organique considéré, c'est-à-dire que l'homopolymère ou les copolymères susmentionnés sont complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids et  
20 à température ambiante dans ledit milieu organique non aqueux.

On entend, dans ce qui précède et ce qui suit, par 'milieu organique non aqueux', un milieu constitué d'un ou plusieurs composés non aqueux, ledit  
25 milieu pouvant contenir au plus 1% en poids d'eau.

On entend, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, par « milieu siliconé » un milieu constitué d'un ou plusieurs composés siliconés, comprenant au moins 50% en poids de composé(s)  
30 siliconé(s), notamment 50 à 100% en poids, par exemple de 60 à 100% ou encore de 65 à 95% en poids, de

composés siliconés. Les éventuels composés non siliconés peuvent donc être présents en une quantité maximum de 50% en poids, notamment de 0 à 40% en poids, voire de 5 à 35% en poids, par rapport au poids total du milieu.

On entend, selon l'invention par 'macromonomère' tout oligomère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe terminal apte à réagir lors de la réaction de polymérisation pour former les chaînes latérales, ledit groupe pouvant être un groupe à insaturation éthylénique susceptible de polymériser par voie radicalaire avec les monomères acryliques, un groupe fonctionnel réactif susceptible de réagir avec les monomères acryliques ou bien avec le squelette en cours de formation lors de la polymérisation.

Ainsi, les polymères selon l'invention se présentent sous la forme de polymères comprenant un squelette (ou chaîne principale) constitué par un enchaînement de motifs acryliques résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères acryliques et comprenant des chaînes latérales (ou greffons) issus de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente à ladite chaîne principale.

Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans le milieu organique siliconé considéré alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ledit milieu.

Grâce aux caractéristiques susmentionnées, dans un milieu organique donné, les polymères ont la



capacité de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité de ces particules.

5 De telles particules résultant des caractéristiques des polymères de l'invention, ont la particularité de ne pas s'agglomérer dans ledit milieu et donc de former une dispersion de particules de polymères particulièrement stable.

10 On précise que, par dispersion stable, on entend une dispersion qui n'est pas susceptible de former du dépôt solide, ou de déphasage liquide/solide notamment après une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/min pendant 15 minutes.

15 En particulier, les polymères de l'invention sont aptes à former des particules de taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence, de 20 à 200 nm, dans un milieu non aqueux siliconé donné.

20 De préférence, la partie soluble constituée par les chaînes latérales représente 0,1 à 15%, et encore plus préférentiellement 0,1 à 10%, et mieux encore 0,2 à 10% du poids total du polymère.

25 De préférence, les macromonomères, selon l'invention présentent une masse moléculaire en poids allant de 200 à 20000, de préférence de 500 à 15000.

30 Comme énoncé précédemment, les polymères sont susceptibles d'être obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs monomères acryliques avec un ou

plusieurs macromonomères dans un milieu non aqueux siliconé donné.

Le milieu organique non aqueux siliconé mentionné ci-dessus est, un milieu liquide constitué  
 5 au moins un composé liquide siliconé et peut être défini par rapport au paramètre de solubilité global de Hansen  $\delta$ .

Le paramètre de solubilité global  $\delta$  selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans  
 10 l'article « Solubility parameter values » de Eric A.Grulke de l'ouvrage « Polymer Handbook », 3<sup>ème</sup> édition, Chapitre VII, pages 519-559 par la relation :

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

15 -  $d_D$  caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,

-  $d_P$  caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ;

20 -  $d_H$  caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur,...etc).

La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de  
 25 C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters » J.Paint Technol.39, 105 (1967).

Le milieu organique non aqueux siliconé de l'invention peut être constitué d'au moins un composé liquide siliconé choisi dans le groupe constitué par  
 30 les composés liquides non aqueux siliconés ayant un

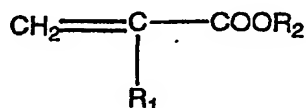
paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ .

Parmi les composés liquides siliconés non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , on peut citer les corps gras liquides siliconés, notamment les huiles siliconées, éventuellement ramifiées. Parmi ces huiles, on peut citer les huiles de silicone telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

Le choix des monomères constituant le squelette des polymères et des macromonomères, de même que la taille du polymère, des chaînes latérales ainsi que la proportion des chaînes latérales se fera en fonction du milieu non aqueux organique siliconé de manière à obtenir une dispersion stable de particules de polymères dans ledit milieu, ce choix pouvant être effectué par l'homme du métier.

A titre d'exemples de monomères acryliques susceptibles de constituer après polymérisation le squelette insoluble du polymère, on peut citer le ou les monomères acryliques choisis parmi les monomères suivants:

- les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

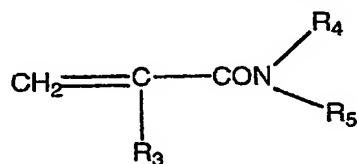
5 - R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, lesdits groupes pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants  
10 choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I), ou

- R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupe polyoxyéthylène, ledit  
15 groupe étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyéthylène ;

A titre d'exemples de R<sub>2</sub>, on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène.

20

- les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle :

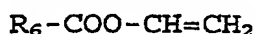
25 - R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ; ou

-  $R_4$  représente un atome d'hydrogène et  $R_5$  représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle.

A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer  $R_4$  et  $R_5$ , on peut citer le n-butyle,  
5 le t-butyle, le n-propyle.

- les esters de vinyle de formule :



dans laquelle :

10 -  $R_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphtalénique ;

15

- des monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique,  
20 l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ;

25 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel  
30 que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le

méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropylméthacrylamide et les sels de ceux-ci ;

5

et les mélanges de ceux-ci..

Il est entendu que ces monomères acryliques non polymérisés peuvent être solubles dans le milieu non aqueux siliconé considéré, mais deviennent insolubles après polymérisation en une quantité appropriée, ce qui est l'objectif de la présente invention.

15 Les macromonomères constituant après réaction les chaînes latérales du polymère selon l'invention, comporte un groupe terminal apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques ou la chaîne en croissance pour former lesdites chaînes.

Ce groupe terminal peut être, selon l'invention, un groupe à insaturation éthylénique, en particulier un groupe choisi parmi les groupes vinyle, allyle, méthallyle, (méth)acryloyle, vinylbenzoyle, vinylbenzyle, alcényle en C1-C4, cycloalcényle en C1-C6. Ce groupe peut être un groupe réactif susceptible de réagir avec le squelette ou les monomères le constituant (telle que OH, NH<sub>2</sub>, COOH, anhydride).

30 Les macromonomères préférés selon l'invention sont les polydiméthylsiloxanes tels que les

méthacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par UCT ( United Chemical Technologies , Inc ) ou sous la dénomination MCR-M17 par Gelest, Inc.

5

De préférence, les macromonomères de l'invention présentent une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 25°C, de préférence inférieure ou égale à 0°C.

10

Des polymères particulièrement avantageux, selon l'invention, sont ceux obtenus par polymérisation du monomère acrylate de méthyle et du macromonomère

15 monométhycryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le décaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone.

La présente invention a également trait à une dispersion non aqueuse comprenant un milieu organique non aqueux siliconé et des particules constituées d'au moins un polymère, ledit milieu et ledit polymère étant tel que définis précédemment.

20 Avantageusement, les particules de polymères se présentent sous la forme de particules nanométriques, ayant une taille pouvant aller de 10 à 300 nm.

Du fait de cette taille très faible, les particules entrant dans la constitution de la dispersion sont particulièrement et donc peu susceptibles de former des agglomérats. La dispersion de l'invention est donc stable dans le milieu non

30

aqueux siliconé considéré, et ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée à température ambiante pendant une durée prolongée, telle qu'une durée de 24 heures.

5 L'invention a également trait à un procédé de préparation d'un polymère ou d'une dispersion de particules de polymères, tel que décrite précédemment, ledit procédé comprenant une étape consistant à  
10 réaliser une copolymérisation radicalaire, dans un milieu organique non aqueux siliconé, répondant à la définition donnée précédemment, d'un ou plusieurs monomères acryliques tels que définis précédemment avec un ou plusieurs macromonomères tels que définis précédemment.

15 Le milieu organique non aqueux siliconé est constitué d'au moins un composé liquide siliconé défini par l'espace de solubilité de Hansen, tel que cela est explicité initialement.

D'une manière classique, la  
20 copolymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs de polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires.

De manière générale, un tel initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les composés  
25 organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvaleronitrile.



La réaction peut être également initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation telle que des UV, des neutrons ou par plasma.

D'une manière générale, pour mettre en œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va réaliser, au moins une partie du milieu non aqueux siliconé, une partie des monomères acryliques, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, le milieu réactionnel forme un milieu relativement homogène.

Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie restante de monomère et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans le milieu dans lequel elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence de chaînes latérales solubles dans ledit milieu.

La dispersion de particules de polymères selon l'invention peut être utilisée dans tout type de

compositions et notamment dans une composition cosmétique, pharmaceutique et/ou hygiénique, telle qu'une composition de soin ou de maquillage pour la peau ou des matières kératiniques ou encore une  
5 composition capillaire ou une composition solaire.  
L'invention a également trait à une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement, pharmaceutiquement et/ou hygiéniquement acceptable, une dispersion de particules d'un polymère telle que  
10 définie précédemment.

Selon l'application recherchée, la composition peut contenir les adjuvants habituels que l'on incorpore dans des compositions cosmétiques, pharmaceutiques et/ou hygiéniques.

15 Parmi ces adjuvants, on peut citer les corps gras, et notamment les cires, les huiles, les gommes et/ou les corps gras pâteux, hydrocarbonés et/ou siliconés, et les composés pulvérulents tels que les pigments, les charges et/ou les nacres.

20 Parmi les cires susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer, seules ou en mélange, les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles ; la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ourrury, du Japon, les  
25 cires de fibres de liège ou de canne à sucre ; les cires de paraffine, de lignite ; les cires microcristallines ; la cire de lanoline ; la cire de montan ; les ozokérites ; les cires de polyéthylène ; les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch ;  
30 les huiles hydrogénés, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C. On peut également utiliser

des cires de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyls, alcoxy, et/ou esters de polyméthylsiloxane.

Parmi les huiles susceptibles d'être  
5 présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer, seules ou en mélange, les huiles hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ou de vaseline ; le perhydrosqualène ; l'huile d'acara ;  
10 l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; des alcools tels que l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl  
15 dodécanol. On peut également citer les huiles siliconées telles que le PDMS, éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones. On peut également citer des huiles volatiles, telles que la  
cyclo tétradiméthylsiloxane, la  
20 cyclopentadiméthylsiloxane, la  
cyclohexadiméthylsiloxane, le  
méthylhexyldiméthylsiloxane, l'hexaméthylidisiloxane ou les isoparaffines.

Les pigments peuvent être blancs ou  
25 colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer parmi les pigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone,  
30 et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

5 Les charges peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le micatitane, la nacre naturelle, le nitrure de bore, les  
10 microsphères creuses telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Coming) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple).

La composition peut comprendre en outre  
15 tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des sphingocéryls, des filtres  
20 solaires, des tensioactifs, des polymères liposolubles comme les polyalkylènes, notamment le polybutène, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés  
25 complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent  
30 se présenter sous toute forme acceptable et usuelle

pour une composition cosmétique, hygiénique ou pharmaceutique.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme d'émulsion huile-dans-eau ou  
5 eau-dans huile, de lotion, de mousse, de spray.

Parmi les applications préférentiellement visées par la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner :

- le domaine des produits capillaires  
10 (lavage, soin ou beauté des cheveux), les compositions selon l'invention étant en particulier sous forme d'aérosols, de mousse, de shampooings, d'après-shampooings, de lotions ou de gels coiffants ou traitants, laques ou lotions de mise en forme ou de  
15 mise en plis ou encore de fixation ;

- le domaine des produits de maquillage, en particulier pour le maquillage des cils, les compositions étant sous forme de mascara ou de eyeliner ; de rouge à lèvres ou de brillant à lèvres ou de  
20 fond de teint, ou encore du fards à joues ou à paupières ;

- le domaine des produits de soin de la peau du corps et du visage, notamment les produits solaires ou autobronzants.

25 Enfin, la présente invention a pour objet un procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou le nettoyage et/ou le maquillage des matières kératiniques consistant à appliquer sur les matières kératiniques, une composition telle que définie  
30 précédemment.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail à la lumière des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

## 5 EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

### EXEMPLES.

Les présents exemples illustrent la préparation de polymères conformes à l'invention, aptes à former une dispersion de particules dans un milieu organique considéré.

Dans ces exemples, on détermine, après préparation de ladite dispersion, les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) du polymère, la température de transition vitreuse, la teneur en matière sèche (ou extrait sec) et la taille des particules de polymères.

Les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La mesure de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est effectuée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry) sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $+150^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dans des creusets en aluminium de  $150\text{ }\mu\text{l}$ .

La préparation des creusets se fait de la manière suivante : dans un creuset en aluminium de  $150$

µl on introduit 100 µl de la dispersion obtenue et on laisse le solvant s'évaporer pendant 24h à température ambiante et à 50% d'HR. Renouveler l'opération puis introduire le creuset dans le calorimètre Mettler DSC30

5                   La teneur en matière sèche (ou extrait sec), c'est à dire la teneur en matière non volatile, peut être mesurée de différentes manières, on peut citer par exemple les méthodes par séchage à l'étuve ou les méthodes par séchage par exposition à un  
10   rayonnement infrarouge.

                  De préférence, la quantité de matière sèche, communément appelée « extrait sec » des compositions selon l'invention, est mesurée par échauffement de l'échantillon par des rayons  
15   infrarouges de 2 µm à 3,5 µm de longueur d'onde. Les substances contenues dans lesdites compositions qui possèdent une pression de vapeur élevée, s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer  
20   « l'extrait sec » de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler.

25                   Le protocole de mesure est le suivant :

                  On étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de 120°C pendant une heure. La masse humide  
30   de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la

masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

La teneur en matière sèche est calculée de la manière suivante :

5                   Extrait Sec =  $100 \times (\text{masse sèche} / \text{masse humide})$ .

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques, on peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière  
10 (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles  
15 une distribution granulométrique.

De préférence, les tailles et les distributions de tailles des particules des compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un  
20 granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre  
25 « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles," Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

La composition est caractérisée par son  
30 diamètre « effectif » moyen en volume  $D[4,3]$ , défini de la manière suivante :



$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i}{\sum_i V_i}$$

où  $V_i$  représente le volume des particules de diamètre effectif  $d_i$ . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25 °C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante : 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau, 2) homogénéisation de la solution, 3) repos de la solution durant 18 heures, 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant siliconé, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et le macromonomère correspondant au monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane (PS560- K6)

Le mode opératoire de ce polymère particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 150 g de décaméthylcyclopentasiloxane, 12,75 g d'acrylate de méthyle et 2,25 g de monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane (PS560- K6)

et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure.

5 Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant  
10 1 heure un mélange constitué par 35 g d'acrylate de méthyle et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C. A l'issue de cette opération de chauffage, on obtient une dispersion de particules de  
15 polymère stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

20 - Granulométrie : 160 nm avec polydispersité de 0,05 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

- Extrait sec : 25 % dans, le décaméthylcyclopentasiloxane réalisé par  
25 thermobalance ;

- Transition vitreuse : 7°C par DSC Mettler ;

- Masse moléculaire poids  $M_w = 186800$  ;

- Masse moléculaire nombre  $M_n = 36830$  ;

30 - Indice de polydispersité ( $M_w/M_n$ ) = 5,07

- Masse moléculaire du macromonomère utilisé  $M_w = 1000$ .

La stabilité de la dispersion obtenue est mise en évidence par la mise en œuvre du protocole de stabilité  
5 suivant:

Dans un tube à hémolyse, on place 8 ml de la dispersion réalisée et on centrifuge à 4000 tours/min pendant 15 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C100-S5. Au bout de 15 minutes, on  
10 constate qu'il n'y a pas de déphasage ce qui démontre que la dispersion est stable.

#### EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et le macromonomère correspondant à un copolymère  
20 monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ( MCR-M17 )

Le mode opératoire de ce polymère particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 1 L, on charge 200 g d'heptane, 200 g de décaméthylcyclopentasiloxane , 30 g  
25 d'acrylate de méthyle et 10 g de macromonomère du type copolymère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ( MCR-M17 ) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 218).

30 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure.

Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 160 g d'acrylate de méthyle et 2 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Granulométrie : 160 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

- Extrait sec : 51.4 % dans le décaméthylcyclopentasiloxane réalisé par thermobalance

- Transition vitreuse : 12°C par DSC Mettler ;

- Masse moléculaire poids  $M_w=102347$

- Masse moléculaire nombre  $M_n=28283$

- Indice de polydispersité  $(M_w/M_n)=3.62$

-Masse moléculaire du macromonomère  
utilisé  $M_w = 5000$

Après mise en œuvre du protocole de  
stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que  
5 la dispersion est stable.

### EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation d'un  
10 polymère formant une dispersion de particules dans un  
solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par  
polymérisation d'acrylate de méthyle et le  
macromonomère correspondant à un copolymère  
monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ( MCR-M17 )

15

Le mode opératoire de ce polymère  
particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 1 L, on charge 200 g  
d'heptane, 200 g de décaméthylcyclopentasiloxane , 30 g  
20 d'acrylate de méthyle et 16 g de macromonomère du type  
copolymère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ( MCR-M17 ) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-  
éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange  
25 réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure.  
Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement  
d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect  
transparent à un aspect laiteux. On maintient le  
chauffage sous agitation pendant 15 minutes  
30 supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant

1 heure un mélange constitué par 154 g d'acrylate de méthyle et 2 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Granulométrie : 170 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

- Extrait sec : 49.6 % dans le décaméthylcyclopentasiloxane réalisé par thermobalance

- Transition vitreuse : 12°C par DSC Mettler ;

- Masse moléculaire poids  $M_w=118986$

- Masse moléculaire nombre  $M_n=29914$

- Indice de polydispersité  $(M_w/M_n)=3.98$

-Masse moléculaire du macromonomère utilisé  $M_w = 5000$

Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion obtenue est stable.

EXEMPLE 4

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et le macromonomère correspondant à un copolymère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ( MCR-M17 )

10 Le mode opératoire de ce polymère particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 1 L, on charge 200 g d'heptane, 200 g de phényl triméthicone , 30 g d'acrylate de méthyle et 10 g de macromonomère du type  
15 copolymère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ( MCR-M17 ) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure.  
20 Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant  
25 1 heure un mélange constitué par 160 g d'acrylate de méthyle et 2 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

30 A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules

de polymère ainsi préparé stable dans le phényl triméthicone

5 Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Granulométrie : 150 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer  
10 Lo-C à 25°C ;

- Extrait sec théorique : 50 % dans le phényl triméthicone

- Transition vitreuse : 12°C par DSC  
Mettler ;

15 - Masse moléculaire poids  $M_w=95630$

- Masse moléculaire nombre  $M_n=25690$

- Indice de polydispersité  $(M_w/M_n)=3.72$

-Masse moléculaire du macromonomère  
20 utilisé  $M_w = 5000$

Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion obtenue est stable.

#### Exemple 5 : Composition de mascara

25

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

	Cire d'abeille	8 g
30	Cire de paraffine	3 g
	Cire de carnauba	6 g



	Hectorite modifiée par du chlorure	5,3 g
	de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone <sup>®</sup> 38V d'Elementis)	
	Carbonate de propylène	1,7 g
5	Charge	1 g
	pigments	5 g
	Dispersion de polymère de l'exemple 1	12 g en MA
	Isododécane	qsp 100

- 10                      Le mascara, après application sur les cils, est jugé très satisfaisant.

Exemple 6 : Stick de rouge à lèvres

- 15                      La composition de rouge à lèvres suivante est préparée :

	Cire de polyéthylène	15 %
	Dispersion de polymère de l'exemple 2	10 % en MA
20	Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats)	26 %
	Isododécane	qsp 100
	Pigments	8.6 %

- 25                      La composition obtenue après application sur les lèvres présente de bonnes propriétés cosmétiques.

Exemple 7 : Fond de teint E/H

On prépare une composition de fond de teint comprenant les composés suivants :

5

Phase A	Cetyl Dimethicone copolyol	3 g
	(ABIL EM 90 de la société GOLDSCHMIDT)	
	Succinate d'isostéaryl	0,6 g
	diglycérile	
	(IMWITOR 780K de la société CONDEA)	
	Isododécane	18,5 g
	Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes)	10 g
	Dispersino de polymère	de 8,7 g en MA l'exemple 3
	Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours)	8 g
	Parfum	qs
Phase B	Eau	qsp 100
	Sulfate de magnésium	0,7 g
	Conservateur (Methylparaben)	Qs
Phase C	Eau	2 g
	Conservateur (Diazolinyl urée)	Qs

La composition obtenue présente de bonnes propriétés cosmétiques.

Exemple 8

10

On prépare une poudre compactée ayant la composition suivante :

Composition A :

- Talc	30 g
15 - Oxychlorure de bismuth	10 g
- Stéarate de zinc	4 g
- Poudre de Nylon	20 g

- Dispersion de l'exemple 1 5 g

*Composition B :*

- Oxydes de fer 2 g

- Huile de vaseline 6 g

5

La poudre est obtenue de la façon suivante : on broie la composition A dans un broyeur de type KENWOOD pendant environ 5 minutes sous faible agitation, on ajoute la composition B et on broie l'ensemble environ 2 minutes à la même vitesse, puis 3 minutes à une vitesse plus rapide. On tamise ensuite la préparation sur un tamis de 0,16 mm, puis on compacte ce mélange dans des coupelles.

On obtient une poudre compactée présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

La composition obtenue est aisée et agréable à appliquer. On constate que le film ne migre pas dans les ridules de la peau, même après avoir été porté pendant plusieurs heures.

Exemple 9 : gel pour le visage

On prépare la composition suivante :

- . isopropyl palmitate 10 g
- . vaseline (cire) 5 g
- . hectorite modifiée (argile) 0,15 g
- . ozokérite (cire) 5 g
- 5 . septaoléate de sorbitane oxyéthyléné (400E) 5 g
- . dispersion de l'exemple 1 (25% de matière sèche) 75 g

On obtient un gel ayant de bonnes propriétés cosmétiques.

#### 10 Exemple 10 : huile de soin

On prépare la composition suivante :

- . dispersion de l'exemple 2 (25% de matière sèche) 70 g
- . huile de jojoba 15 g
- . huile de soja 15 g

15 On obtient une huile de soin qui peut être appliquée sur le corps ou le visage.

## REVENDICATIONS

1. Polymère acrylique comprenant un squelette insoluble dans un milieu organique non aqueux siliconé et une partie soluble dans ledit milieu constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette, ledit polymère étant susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ledit milieu organique non aqueux siliconé :

- d'un ou plusieurs monomères acryliques, pour former ledit squelette insoluble ;

- d'un ou plusieurs macromonomères comportant un groupe terminal apte à réagir pendant la polymérisation pour former les chaînes latérales, le ou lesdits macromonomères ayant une masse moléculaire en poids supérieure ou égale à 200 ;

ladite partie soluble représentant 0,05 à 20% en poids du polymère, ledit polymère ayant une masse moléculaire en poids allant de 10 000 à 300 000.

2. Polymère selon la revendication 1, pour lequel le milieu organique non aqueux siliconé est constitué d'au moins un composé liquide non aqueux siliconé choisi dans le groupe constitué par les composés liquides non aqueux siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ .

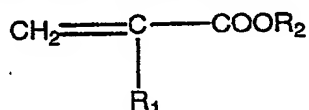
3. Polymère selon la revendication 2, pour lequel le composé liquide non aqueux siliconé ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de

solubilité de Hansen inférieur à 17 (MPa)<sup>1/2</sup> est une huile siliconée.

4. Polymère selon l'une quelconque des  
5 revendications 1 à 3, formant des particules dans ledit milieu organique non aqueux d'une taille moyenne de 10 à 400 nm, de préférence, de 20 à 200 nm.

5. Polymère selon l'une quelconque des  
10 revendications 1 à 4, dans lequel le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères suivants et les sels de ceux-ci :

- les (méth)acrylates de formule :



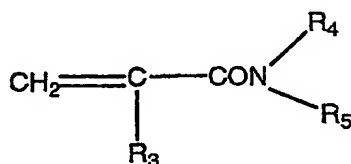
15 dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un  
20 groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, lesdits groupes pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes  
25 d'halogène (F, Cl, Br, I), ou

- R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupe polyoxyéthylène, ledit groupe étant constitué par la répétition de 5 à 30  
30 motifs oxyéthylène ;

- les (méth)acrylamides de formule :



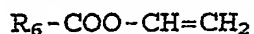
dans laquelle :

- R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un  
5 groupe méthyle ;

- R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ; ou

- 10 - R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène et R<sub>5</sub> représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle.

- les esters de vinyle de formule :



dans laquelle :

- 15 - R<sub>6</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphtalénique ;

20

- des monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique,  
25 l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci, .

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et  
5 l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ;
  - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de  
10 diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropylméthacrylamide et les sels de ceux-ci ;
- et les mélanges de ceux-ci.

15

6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le ou les macromonomères sont choisis dans le groupe constitué par les polydiméthylsiloxanes.

20

7. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, susceptible d'être obtenu par polymérisation du monomère acrylate de méthyle et  
du macromonomère  
25 monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le décaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone.

8. Dispersion non aqueuse comprenant un milieu organique non aqueux siliconé et des particules  
30 constituées d'au moins un polymère, ledit milieu et



ledit polymère étant tel que définis dans les revendications 1 à 7.

9. Dispersion selon la revendication 8,  
5 ladite dispersion étant une dispersion stable dans le milieu non aqueux siliconé considéré.

10. Procédé de préparation d'un polymère défini dans les revendications 1 à 7 ou d'une  
10 dispersion dudit polymère selon la revendication 8 ou 9, ledit procédé comprenant une étape consistant à réaliser une copolymérisation radicalaire, dans un milieu organique non aqueux siliconé, d'un ou plusieurs monomères acryliques avec un ou plusieurs  
15 macromonomères, ledit milieu, le ou lesdits monomères, le ou les macromonomères étant tels que définis dans les revendications 1 à 7.

11. Procédé de préparation selon la  
20 revendication 10, dans lequel la copolymérisation est initiée en présence d'un amorceur radicalaire.

12. Procédé de préparation selon la revendication 11, dans lequel ledit amorceur peut être  
25 choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate, les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvalero-nitrile.

13. Composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement, pharmaceutiquement et/ou hygiéniquement acceptable, une dispersion de particules d'un polymère selon la revendication 8 ou 9.

5

14. Composition selon la revendication 13, comprenant, en outre, des corps gras choisis dans le groupe formé par les cires, les huiles, les gommes, les corps gras pâteux, hydrocarbonés ou siliconés.

10

15. Composition selon la revendication 13 ou 14, comprenant, en outre, des pigments, des charges et/ou des nacres.

15

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, se présentant sous la forme d'une composition de soin ou de maquillage de la peau ou des matières kératiniques, ou encore d'une composition capillaire ou d'une composition solaire.

20

17. Procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou le nettoyage et/ou le maquillage des matières kératiniques consistant à appliquer sur les matières kératiniques, une composition selon l'une  
25 quelconque des revendications 13 à 16.



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235\*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..  
(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

**Vos références pour ce dossier (facultatif)**

SP 21743/FG

**N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL**

02.15739 DU 12.12.2002

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

POLYMERE ACRYLIQUE, DISPERSION DUDIT POLYMERE STABLE DANS UN MILIEU ORGANIQUE NON AQUEUX SILICONE ET COMPOSITION COMPRENANT LADITE DISPERSION.

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

L'OREAL  
14 rue Royale  
75008 PARIS

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

<b>1</b>	Nom	LION
	Prénoms	Bertrand
Adresse	Rue	3 rue Monsieur le Prince
	Code postal et ville	91517 01 LUZARCHES
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

PARIS LE 05 FEVRIER 2003  
D. DU BOISBAUDRY

PCT Application  
**PCT/FR2003/003707**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**